BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 04 SEP 2000
WIPO PCT

EPO - Munich
58
23. Aug. 2000

10/0[illegible]2.0

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EP 00107381

Aktenzeichen:	199 39 759.7 EKU
Anmeldetag:	21. August 1999
Anmelder/Inhaber:	Schenectady International Inc., Schenectady, N.Y./US
Bezeichnung:	Schmelzharze und ihre Verwendung
IPC:	C 08 L, C 08 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. August 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Joost

A 9161
06/00
EDV-L

Schmelzharze und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Schmelzharze auf der Basis ungesättigter Polyester und die Verwendung dieser Schmelzharze als Gieß- und Tränkmittel oder Beschichtungsstoffe.

Unter Gieß- und Tränkmittel werden dabei Schmelzharze verstanden, die insbesondere in der Elektrotechnik nach allgemein bekannten Verfahren wie Tauchen, Heißtauchen, Tauchrollieren, Fluten, Gießen, Vakuumtränken, Vakuumdrucktränken oder Träufeln zur Tränkung von Wicklungen elektronischer Bauteile angewendet werden.

Außerdem kommen die Schmelzharze für die Imprägnierung von saugfähigen Materialien wie Trägermaterialien für flächige Isolierstoffe, insbesondere Glasseiden oder Glimmerbänder, in Betracht. Hierbei kann die Härtung gegebenenfalls im B-Zustand abgebrochen werden, um härtbare Prepregs zu erhalten.

Des weiteren können die Schmelzharze als Beschichtungsstoffe für grundierte oder ungrundierte Substrate wie Karosserieteile, industrielle Bauteile oder Emballagen, insbesondere aus Metall und/oder Kunststoffen, eingesetzt werden.

Nicht zuletzt können die Schmelzharze zur Herstellung eines Abriebschutzes für schnellaufende Maschinenteile verwendet werden.

In der Hauptsache werden die Schmelzharze indes als Gieß- und Tränkmittel für elektronische bzw. elektrotechnische Bauteile verwendet.

Bekannte Gieß- und Tränkmittel für elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen sind zumeist flüssige Zubereitungen auf der Basis ungesättigter Polyester, die in vinylisch und/oder allylisch ungesättigten Verbindungen, wie Styrol, (alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Allylphthalaten und monomeren oder oligomeren Acryl- oder Vinylestern gelöst sind. Weiter sind auch flüssige Massen bekannt auf der Basis von Dicyclopentadienyl(DCPD)-modifizierten ungesättigten Polyesterharzen, die ohne weitere

flüssige und/oder feste Comonomeren härtbar sind.

Nachteilig bei diesen bekannte Gieß- und Tränkmitteln ist die Verwendung der erwähnten Monomeren, die zur Einstellung der erforderlichen, relativ niedrigen Verarbeitungsviskositäten und für die Aushärtung der ungesättigten Polyesterharze zwingend notwendig sind. Diese Monomeren sind gesundheitsschädlich und hautreizend. Bei bekannten Anwendungen von Gieß- und Tränkmitteln mit diesen Stoffen treten außerdem Masseverluste von 20 bis 30 % auf. Diese erheblichen Mengen müssen von der Arbeitsstelle entfernt werden, um Gesundheitsgefahren für die Beschäftigten zu vermeiden. Die abgesaugten Verdunstungsmengen werden in der Regel in Abluftverbrennungen entsorgt. Dabei entstehen unerwünschte Emissionen. Die Verbrennung dieser Stoffmengen ist außerdem unwirtschaftlich. Des weiteren besteht die Gefahr, daß diese Monomeren nicht vollständig bei der Härtung mit eingebaut werden. In den gehärteten Massen verbleibende Restmonomere können besonders aus Elektroisoliermassen, die in der Regel beim Gebrauch warm werden, austreten und zu Geruchsbelästigungen und Gesundheitsschädigungen führen. Sie können auch in den Formmassen allmählich nachhärten, wodurch sich deren Gebrauchseigenschaften in unerwünschter Weise verändern.

Ein erhebliches technisches Problem aller flüssigen Gieß- und Tränkmittel, auch der monomerenfrei härtbaren, ist die mangelhafte Lagerstabilität der gebrauchsfertig katalysierten Zubereitungen. Beim Versand, besonders bei sommerlichen Temperaturen, besteht immer die Gefahr unerwünschter Vorreaktionen, die vom Angelieren bis zum gefährlichen vollständigen Abreagieren reichen.

Aus diesen Gründen gab es schon mehrfach Versuche, Festharze als Gieß- und Tränkmittel einzusetzen. Mit solchen Schmelzharzen sollte es möglich sein die Emissionen deutlich zu reduzieren und die Lagerstabilität zu verbessern.

Die europäische Patentschrift EP-A-0 101 585 schlägt Gieß- und Tränkmittel hoher thermischen Stabilität und Wärmeformbeständigkeit vor, die mit Dicyclopentadien und/oder anderen 1,3-Diolefinen modifizierte ungesättigte Polyester und als Alkoholkomponente N-

Hydroxyalkylimide einfach ungesättigter, gegebenenfalls substituierter, cycloaliphatischer 1,2-Dicarbonsäuren enthalten. Die Harze werden als Lösungen in z.B. Styrol verarbeitet.

Die europäische Patentschrift EP-A-0 118 786 offenbart Gieß- und Tränkmittel aus ungesättigten Polyesterharzen, die mit Dicyclopentadien modifiziert sein können, Cyclopenten- oder Cyclohexen-Gruppierungen enthalten und in einem aufwendigen, vorzugsweise zweistufig durchgeführten, Verfahren hergestellt werden. Dabei wird die Härtung bei Temperaturen oberhalb von 200°C in Gegenwart von oberhalb 140°C zerfallenden Radikalbildnern oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlung erreicht. Die Gieß- und Tränkmittel werden als Lösungen in z.B. Styrol verarbeitet.

Die europäische Patentschrift EP-A-0 260 688 umgeht den Nachteil der hohen Temperaturen von über 200°C bei der Härtung gemäß der EP-A-0 118 786 durch ein modifiziertes zweistufiges Verfahren, bei dem die hohen Temperaturen bei der in der zweiten Stufe erfolgenden Nachhärtung durch die Verwendung einer speziellen Auswahl von Radikalbildnern auf 120 bis 200°C abgesenkt werden.

Die japanische Offenlegungsschrift JP-A-53 05 97 91 beschreibt Polyesterimidharze, die mit mindestens dreiwertigen Carbonsäuren, Polyesterpolyolen und Aminen hergestellt werden. Diese Stoffe werden als thermoplastische Schmelzharze zur Elektroisolierung eingesetzt.

Die deutschen Patentschriften DE-A-26 48 351 und DE-A-26 48 352 betreffen spritzgießbare Zusammensetzungen die ungesättigte Polyesterharze, Peroxyde und Füllstoffe enthalten und als Elektroisolierschmelzharze in Betracht kommen.

Die deutsche Patentschrift DE-A-16 40 428 beschreibt die Verwendung von bauteilspezifischen, ringförmigen Körpern aus ungesättigten Polyesterharzen, die zur Verbesserung der Blockfestigkeit mit Wachsen überzogen sind. Diese Ringe werden auf den Wickelkopf der Bauteile aufgelegt, durch Erwärmen geschmolzen, wonach das Harz in der durch die Ringgröße dosierten Menge in die Bauteile einfließt und dort thermisch härtet. Bei diesem Verfahren ist die Verwendung von Wachs notwendig um die Lagerfähigkeit der nicht

blockfesten Harze sicherzustellen, obwohl die Wachse den Prozeß stören.

Die deutsche Patentschrift DE-A-195 42 564 schlägt zur Problemlösung die Verwendung radikalisch härtbarer Harzsysteme aus ungesättigten Polyesterharzen, geeigneten Härtern (Kataylsatoren), gegebenenfalls Comonomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Polymerisaten wie Diallylphthalat-Oligomeren und gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven vor.

Trotz der Vorteile der Schmelzharze in ihrer Verwendung als Gieß- und Tränkmittel sowie der genannten Bemühungen zur Entwicklung geeigneter Stoffe sind bisher keine Anwendungen bekannt geworden.

Als problematisch für die Anwendung hat sich vor allem die Einarbeitung der radikalliefernden Starter (z.B. Peroxyde) bei relativ hohen Temperaturen in die Schmelzen bei der Konfektionierung der Schmelzharze erwiesen. Des weiteren ist das Einschmelzen der Schmelzharze in die Bauteile, ohne eine Vernetzungsreaktion zu starten, schwierig. Bei den bisher vorgeschlagenen Schmelzharzen ist das Stabilitätsfenster zwischen Verarbeitungs- und Reaktionstemperatur für eine sichere Handhabung zu klein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Schmelzharz zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend geschilderten Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die eine zur Verarbeitung ausreichend niedrige Schmelzeviskosität schon bei relativ niedrigen Schmelzetemperaturen haben und deren Vernetzung erst erheblich oberhalb der Schmelztemperatur einsetzt, dann aber sehr schnell erfolgt. Dabei sollen die neuen Schmelzharze eine ausgezeichnete Lagerstsabilität auch bei erhöhter Umgebungstemperatur aufweisen, praktisch emissionsfrei härten und im ausgehärteten Zustand eine ausgezeichete thermische Stabilität und Wärmeformbeständigkeit und sehr gute Elektroisoliereigenschaften aufweisen.

Demgemäß wurden die neuen Schmelzharze, enthaltend

A) mindestens einen festen ungesättigten Polyester und

B) mindestens ein hiermit copolymerisierbares oligomeres und/oder polymeres Vernetzungsmittel mit in Bezug auf die Oligomer- und/oder Polymerhauptkette mindestens einer terminalen und/oder seitenständigen Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppe;

gefunden.

Im folgenden werden die neuen Schmelzharze als „erfindungsgemäße Schmelzharze" bezeichnet.

Außerdem wurden die neuen Verwendungen der erfindungsgemäßen Schmelzharze als Gieß- und Tränkmittel und als Beschichtungsstoffe gefunden.

Im folgenden werden die neuen Verwendungen zusammenfassend als „erfindungsgemäße Verwendung" bezeichnet.

Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Schmelzimprägnierung oder –beschichtung von Bauteilen, saugfähigen Stoffen oder grundierten und ungrundierten Substraten durch

(i) Aufschmelzen eines Schmelzharzes,

(ii) Applikation der resultierenden Harzschmelze auf und in die Bauteile, saugfähigen Stoffe oder grundierten oder ungrundierten Substrate,

(iii) Härten der applizierten Harzschmelze durch Wärme und/oder aktinische Strahlung,

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierbei als Schmelzharz das erfindungsgemäße Schmelzharz verwendet.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Schmelzimprägnierung oder –beschichtung von Bauteilen, saugfähigen Stoffen oder grundierten und ungrundierten Substraten der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Nicht zuletzt wurden neue Bauteile, insbesondere elektronische Bauteile, flächenförmigen Isolierstoffe auf der Basis saugfähiger Materialien sowie grundierte und ungrundierte Substrate gefunden, die mindestens ein thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtetes erfindungsgemäßes Schmelzharz enthalten.

Im folgenden werden diese Gegenstände je nachdem als „erfindungsgemäße Bauteile", „erfindungsgemäße Isolierstoffe", „erfindungsgemäße Substrate" oder zusammenfassend als „erfindungsgemäße Gegenstände" bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die komplexe Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Schmelzharze gelöst werden konnte. Überraschenderweise schmelzen die erfindungsgemäßen Schmelzharze bei relativ niedrigen Temperaturen und weisen eine niedrige Schmelzeviskosität auf, so daß eine Konfektionierung in Schmelze mit radikalliefernden Startern und weiteren Hilfsmitteln rasch und schonend durchgeführt werden kann. Die Schmelzharze haben als gebrauchsfertig katalysierte Massen ein zur Abfüllung, zum Wiederaufschmelzen und zum Einbringen in und auf das Bauteil, das saugfähige Material und das grundierte oder ungrundierte Substrat ein ausreichend großes Verarbeitungszeitfenster und härten bei einer kritischen Temperatur, die deutlich oberhalb der Aufschmelztemperatur liegt hervorragend durch Wärme und/oder aktinische Strahlung, wie UV-Licht oder Elektronenstrahlung. Sehr vorteilhaft ist auch, daß sie bei der Verarbeitung nur äußerst geringe Masseverluste aufweisen. Damit stehen Schmelzharze zur Verfügung, die ohne die z.B. in der deutschen Patentschrift DE-A-195 42 564 vorgeschlagenen festen, vinylisch ungesättigten Reaktivverdünner verwendbar sind. Es ist aber technisch grundsätzlich möglich, weitere mit den erfindungsgemäß zu verwendenden ungesättigten Polyestern (A) und den erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmitteln (B) coreaktive feste oder flüssige, insbesondere feste, ethylenisch ungesättigte Verbindungen als Reaktivverdünner in

untergeordneten Mengen einzusetzen. Des weiteren war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Schmelzharze auch auf anderen technologischen Gebieten wie der Herstellung von flächigen Isolierstoffen durch Schmelzimprägnierung oder der Herstellung von beschichteten Karosserieteilen, industriellen Bauteilen oder Emballagen mit Vorteil angewendet werden können.

Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Schmelzharze ist das mit dem festen ungesättigtem Polyester (A) copolymerisierbare oligomere und/oder polymere Vernetzungsmittel (B).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Verbindungen verstanden, die im Mittel 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten im Moleküle aufweisen. Unter Polymeren werden Verbindungen verstanden, die im Mittel mehr als 10 wiederkehrende Monomereinheiten in Molekül aufweisen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmittel (B) weisen mindestens eine und insbesondere mindestens zwei Isoprenyl-, Propenyl- und/oder Acrylatgruppen auf. Vorteilhafterweise wird oder werden mindestens eine, insbesondere mindestens zwei Propenyl- und/oder Isopropenylgruppen verwendet. Diese olefinisch ungesättigten Gruppen sind mit der Oligomer- und/oder Polymerhauptkette terminal und/oder lateral, d. h. seitenständig, verknüpft.

Die Anzahl dieser olefinisch ungesättigten Gruppen in dem erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmittel (B) ist nach oben nicht begrenzt. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl dieser Gruppen im Mittel 12, besonders bevorzugt 10 und insbesondere 8 pro Molekül nicht übersteigt.

Die Oligomer- und/oder Polymerhauptkette kann linear, beliebig verzweigt oder dendrimer aufgebaut sein. Vorzugsweise wird sie von gesättigten und/oder ungesättigten Polyethern, Polyester, Polyesteramiden, Polyesterimiden und/oder Polyurethanen, insbesondere Polyestern und/oder Polyurethanen, gebildet.

Die Einführung der erfindungsgemäß zu verwendenden vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Gruppen, insbesondere der Propenyl- und Isopropenylgruppen, in die besagten Oligomeren und Polymeren kann nach den üblichen und bekannten Methoden der organischen Chemie und der Polymerchemie erfolgen. Beispiele geeigneter Verbindungen zur Einführung dieser Gruppen sind Propenylether von Polyolen, Isopropenylbenzyl-m-isopropylisocyanat, 1-Propenylglycidylether, Isoprenol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Glycidyl(meth)acrylate und Isocyanat(meth)acrylate. Zahlreich Verbindungen dieser Art sind am Markt erhältlich. Methoden zur Herstellung von 1-Propenylethern werden zum Beispiel in J. V. Crivello et al. in Macromolekular Engineering, Plenum Press, New York, 1995, beschrieben.

Mit den genannten Isocyanaten, Glycidylethern und Isoprenol können terminal funktionalisierte polymere Verbindungen aufgebaut werden. Bevorzugt sind Polyester und Polyurethane, die nach den allgemein bekannten Regeln erhältlich sind, zum Beispiel Polyurethane aus Isocyanaten und mit diesen reaktionsfähigen Verbindungen, bevorzugt Hydroxylverbindungen bzw. polyfunktionelle Hydroxylverbindungen. Bei Einsatz der besonders bevorzugten Polyester kann die erfindungsgemäße Terminierung dadurch erreicht werden, daß die oben genannten Verbindungen, wie Isopropenylbenzyl-m-isopropylisocyanat, 1-Propenylglycidylether und Isoprenol, mitverwendet werden.

Über den Aufbau der erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmittel (B) ist es möglich, in einem weiten Bereich die Endeigenschaften der ausgehärteten Schmelzharze zu bestimmen. Lineare Vernetzungsmittel (B) ohne seitenständige und mit ausschließlich terminalen Acrylat- Isoprenyl- und/oder Propenylgruppen ergeben eine weitmaschigere Vernetzung mit größerer Netzbogenlänge und höherer Flexibilität der ausgehärteten Schmelzharze. Hochverzweigte und/oder seitenständig hochfunktionalisierte mit Vernetzungsmittel (B) ergeben eine hohe Vernetzungsdichte und nach dem Aushärten der Schmelzharze harte oder auch spröde Imprägnierungen oder Beschichtungen.

Neben den erfindungswesentlichen olefinisch ungesättigten Gruppen, die vorstehend beschrieben werden, können die Vernetzungsmittel (B) noch die nachstehend beschriebenen

Struktureinheiten der allgemeinen Formel I und/oder II enthalten. Die Einführung dieser Struktureinheiten in die Vernetzungsmittel (B) erfolgt wie nachstehend bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyestern (A) beschrieben.

Bevorzugt werden oligomere kristalline oder teilkristalline Vernetzungsmittel (B) verwendet.

Erfindungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn diese oligomeren kristallinen oder teilkristallinen Vernetzungsmittel (B) in Kombination mit hoch auskondensierten, festen, ungesättigte Polyestern (A) verwendet werden. Solche Kombinationen zeigen die erwünschte Schmelzcharakteristik (niedrige Schmelztemperatur, niedrige Schmelzeviskosität bei Temperaturen in der Nähe der Schmelztemperatur, d.h. ein steiler Verlauf der Viskositätskurve über die Temperatur), eine gute Schmelzestabilität auch in Anwesenheit von Katalysatoren und ergeben nach der Härtung besonders thermostabile Imprägnierungen und Beschichtungen.

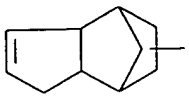
Erfindungsgemäß ist es indes auch von Vorteil, niedriger auskondensierte und/oder unter Mitverwendung von monofunktionellen Stoffen hergestellte ungesättigte Polyester (A) mit polymeren Vernetzungsmitteln (B) zu kombinieren.

Es ist ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Schmelzharze, daß das Gewichtsverhältnis von Polyester (A) zu Vernetzungsmittel (B) sehr breit variiert werden kann, so daß erfindungsgemäße Schmelzharze des unterschiedlichsten Eigenschaftsprofils resultieren. Hierdurch ist es möglich, daß die erfindungsgemäßen Schmelzharze einfach und in vorteilhafter Weise an die unterschiedlichsten Verwendungszwecke angepaßt werden können. Vorteilhafterweise liegt das Gewichtsverhältnis (A) : (B) bei 5 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 4 : 1 bis 1 : 3, ganz besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 2,5 : 1 bis 1 : 1,2. Demzufolge kann der Gehalt der erfindungsgemäßen Schmelzharze an erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmitteln (B) sehr breit variieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Vernetzungsmittel (B) in den erfindungsgemäßen Schmelzharze in einer Menge von, jeweils bezogen auf die Schmelzharze, 2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% und

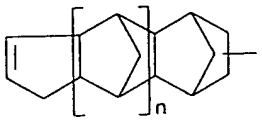
insbesondere 7 bis 45 Gew.-% enthalten sind.

Der weitere wesentliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Schmelzharze sind die festen ungesättigten Polyester (A).

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendende Polyester (A) sind an sich bekannte Polyester, die Struktureinheiten der allgemeinen Formeln I und/oder II, die von Dicyclopentadien (DCPD) abgeleitet sind, aufweisen.

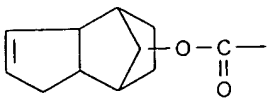


(I)

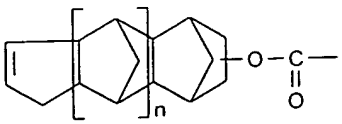


(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Bevorzugt werden diese Gruppen eingeführt über die leicht zugänglichen esterartigen DCPD-Addukte gemäß den Formeln III und IV an Polycarbonsäuren:

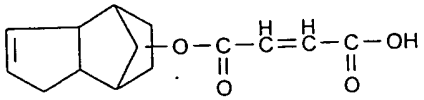


(III)

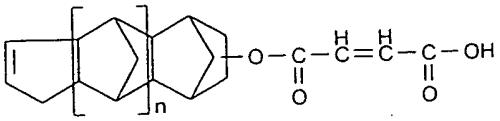


(IV), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCDP gemäß den Formeln V und VI:

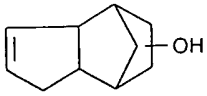


(V)



(VI).

Außerdem ist Dihydrodicyclopentadienol gemäß Formel VII kommerziell verfügbar und kann beim Aufbau der ungesättigten Polyester mitverwendet werden. Dadurch werden ebenfalls die Strukturen gemäß den Formeln I und II eingeführt und ungesättigte Polyester (A) erhalten.



(VII)

Der Aufbau der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) erfolgt nach den im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyestern, in der Regel durch Polykondensation von mehrfachfunktionellen Hydroxylverbindungen mit mehrfachfunktionellen Säuren bzw. deren Anhydriden bei höheren Temperaturen. Es kann

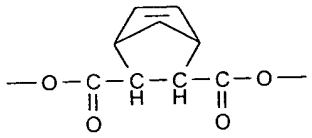
vorteilhaft sein, von den Estern solcher Verbindungen auszugehen und die Polyester (A) durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu erhalten, weil solche Umesterungen teilweise leichter und schneller ablaufen als die direkte Veresterung. Der ungesättigte Charakter der Polyester (A) entsteht durch die Mitverwendung von ungesättigten Verbindungen in der Säure- und/oder ungesättigten Alkoholkomponente, wie zum Beispiel Alkendiolen und/oder oxalkylierten Alkendiolen. Bevorzugt werden ungesättigte Polyesterharze (A) mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und/oder Fumarsäure erhalten. Diese Verbindungen sind technisch sehr kostengünstig verfügbar. Weiter können durch (Mit)Verwendung von mehrfachfunktionellen Aminen auch Polyester (A) mit Amidstrukturen erhalten werden. Die Mitverwendung monofunktioneller Einsatzstoffe ist auch möglich, zum Beispiel um das Molekulargewicht zu regulieren.

Beispiele geeigneter Verbindungen für den Aufbau der ungesättigten Polyester (A) sind Adipinsäure, Korksäure, Phthalsäureisomere, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrith, Bisphenol A, Trishydroxyethyisocyanurat (THEIC), OH-polyfunktionelle Polymere, wie hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadiene oder hydroxylgruppentragende Polyurethanpräpolymere und Epoxydharze, polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte, wie Leinölfettsäure, Dimer- und Polymerleinölfettsäure, Rizinusöl, Rizinusölfettsäure. Hydriertes Bisphenol A (Dicyclohexanolpropan) ist für die vorliegende Erfindung für den Aufbau der Polyester (A) und Vernetzungsmittel (B) gut geeignet, weil damit eine gute Blockfestigkeit der Stoffe bei trotzdem relativ niedriger Schmelzeviskosität erreicht wird. Außerdem können Amid- und Imidstrukturen eingeführt werden. Die Einführung solcher Strukturen ist dem Fachmann zum Beispiel aus den deutschen Patentschriften DE-A-15 700 273 und DE-A-17 200 323 bekannt. Solche Polyesteramide oder –imide (A) können besondere Anforderungen, z.B. bezüglich der Wärmestandfestigkeit, häufig besser erfüllen als reine Polyester (A).

Die Einführung der Struktureinheiten gemäß den Formeln I und II kann bevorzugt durch die

Verwendung saurer Ester gemäß den Formeln III bis VI bei der Polykondensation erfolgen. Oligo-DCPD-Gemische können in an sich bekannter Weise durch Polycycloaddition von Cyclopentadien unter Druck bei Temperaturen zwischen 170 und 300°C erhalten werden. Die Reaktionsprodukte können anschließend destillativ aufgearbeitet oder direkt, z.B. mit Maleinsäureanhydrid und Wasser, zu den Verbindungen der Formeln V und VI umgesetzt werden. Des weiteren ist es möglich, Polyester (A) mit einem Überschuß von Säure herzustellen und diese dann mit DCPD umzusetzen. Für einen hohen Umsatz ist dabei die Verwendung von Katalysatoren, wie Bortrifluoridetherat notwendig. Bei höheren Temperaturen und Druck werden dabei auch Oligo-DCPD-Strukturen gebildet.

Enthalten die Polyester (A) Doppelbindungen in der Polymerkette, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäureester, so werden durch Propfung mit Cyclopentadien Endomethylentetrahydrophtalsäurestrukturen gemäß der Formel VIII erzeugt:



(VIII).

Für den jeweiligen Einsatzzweck können an die Polyester(A)), aus denen die erfindungsgemäßen Schmelzharze aufgebaut sind, spezielle Anforderungen in Bezug auf die Härte, Elastizität, Viskosität, den Erweichungspunkt o.ä. gestellt werden. In Bezug auf diese besonderen Anforderungen erfolgt dann der Aufbau der Polyester (A), nach den dem Fachmann an sich bekannten Regeln. So wird die (Teil)Kristallinität der Polyester (A) und die Elastizität gehärteter Polyester (A) durch die Auswahl und die Kettenlänge der Polyole oder Polycarbonsäuren variiert. Beispielsweise sind Polyester (A), die unter Verwendung von Hexandiol oder Adipinsäure aufgebaut wurden, flexibler als solche auf der Basis von Phthalsäure und Ethylenglykol. Des weiteren ist dem Fachmann die Steuerung der

Eigenschaften über die Mitverwendung polyfunktioneller Stoffe, die Verzweigungen in den Polyestermolekülen erzeugen, wie Trimellithsäure oder Trimethylolpropan, bekannt.

Der Gehalt erfindungsgemäßen Schmelzharze an erfindungsgemäß zu verwendenden Polyester (A) kann breit variieren. In dieser Weise ist es zusätzlich möglich, das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Schmelzharze dem jeweiligen Verwendungszweck in einfacher und vorteilhafter Weise anzupassen. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Polyester (A) in den erfindungsgemäßen Schmelzharze in einer Menge von, jeweils bezogen auf die Schmelzharze, 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 9 bis 80 Gew.-% und insbesondere 11 bis 75 Gew.-% enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Schmelzharze können zusätzlich übliche und bekannte Additive in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive sind Härtungsbeschleuniger, Photoinitiatoren, Pigmente und/oder Füllstoffe.

Beispiele geeigneter Härtungsbeschleuniger sind Verbindungen, die beim Erhitzen Radikale bilden. Bekannte Radikalbildner sind z.B. Peroxide, Azoverbindungen, Azide und C-C-labile Stoffe, wie sie in der deutschen Patentschrift DE-A-26 32 294 beschrieben werden.. Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung bzw. Absenkung der Härtungstemperatur ist mit Metallcoinitiatoren wie Kobald-, Mangan-, Eisen-, Nickel- oder Bleiverbindungen zu erzielen.

Beispiele geeigneter Photoinitiatoren sind UV-Initiatoren vom Norrish-Typ 1 oder H-Donor/Akzeptor-Systeme (Norrish Typ 2). Ergänzend sei auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen. Die UV-Reaktivität der Photoinitiatoren ist dann besonders hoch, wenn die ungesättigten Polyester (A) und/oder die Vernetzungsmittel (B) die H-Akzeptor-Gruppen chemisch gebunden enthalten. Dies kann durch die Mitverwendung von einkondensierbaren Phenonverbindungen, wie Hydroxybenzophenon, Bishydroxybenzophenon oder Benzophenoncarbonsäuren bzw. deren Anhydriden bei der Polykondensation der Polyester (A) erreicht werden.

Beispiele geeigneter Pigmente und/oder Füllstoffe sind Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Desweiteren kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff organische und anorganische Füllstoffe (D) in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen enthalten. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird noch auf das Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;

Weitere Beispiele geeigneter Additive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Schmelzharze an den vorstehend beschriebenen Additiven kann sehr breit variieren und richtet sich in erster Linie nach deren Funktion. Der Fachmann kann daher die jeweils geeignete Menge an Additiv aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche leicht ermitteln. Beispielsweise können die Härtungsbeschleuniger in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, die Photoinitiatoren in einer Menge bis zu 10 Gew.-% und die Pigmente und/oder Füllstoffe in einer Menge bis zu 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das erfindungsgemäße Schmelzharz, vorliegen.

Die Herstellung der gebrauchsfertig konfektionierten erfindungsgemäßen Schmelzharze weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch Schmelzmischen der Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls der Additive. Die Schmelzen können in geeignete Transportbehälter abgelassen werden oder bevorzugt als Schmelze ausgetragen und dann mit bekannten Techniken in Granulate, Pillets oder Schuppen überführt werden. Weiter

ist es von Interesse, die Schmelzen in Formteile zu überführen, die in ihrer Form und Größe den zu tränkenden Bauteilen, den zu imprägnierenden saugfähigen Stoffen oder den zu beschichtenden grundierten und ungrundierten Substraten angepaßt sind und z.B. auf die Bauteile, die saugfähigen Stoffe oder die Substrate aufgelegt werden und durch Erwärmen in diese einfließen oder auf diese ausfließen können. Mit den erfindungsgemäßen Schmelzharzen ist keine Mitverwendung von Wachs notwendig, um blockfeste bauteilspezifische Formkörper zu erhalten, was einen weiteren besonderen Vorteil der erfindungsgemäßen Schmelzharze darstellt.

Ansonsten können die erfindungsgemäßen Schmelzharze nach ihrem Aufschmelzen durch Tauchen, Heißtauchen, Tauchrollieren, Fluten, Gießen, Vakuumtränken, Vakuumdrucktränken oder Träufeln auf und in die gegebenenfalls vorgewärmten Bauteile, insbesondere die elektronischen Bauteile, auf und in die gegebenenfalls vorgewärmten saugfähigen Stoffe, insbesondere die Glasseiden oder Glimmerbänder, oder auf die zu beschichtenden grundierten oder ungrundierten Substrate, insbesondere die mit einer Elektrotauchlackierung versehenen Karosserieteile oder Emballagen oder die mit einer Hydrogrundierung versehenen Kunststoffteile, appliziert werden.

Weiter ist auch eine Applikation in Art des Kunststoffspritzgusses möglich, wobei das zu isolierende Bauteil in der Spritzgußform implementiert ist. So ist es möglich, z.B. kleine Teile in Serie schnell herzustellen.

Das Aufschmelzen kann z.B. im Durchfluß eines Wärmeaustauschers erfolgen. Bevorzugt sind Kombinationen von Aufschmelzvorrichtungen und integrierter und/oder nachgeschalteter mechanischer Förderung, z.B. dosierende Aufschmelzschneckenvorrichtungen (Extruder).

Die applizierten Schmelzharze können vor der eigentlichen Härtung angeliert werden. Dies hat den Vorteil, daß Abtropfverluste vermieden werden können.

Erfindungsgemäß werden sie durch thermische Härtung mittels Strom, Induktion, heißen Fluiden, insbesondere heißen inerten Gasen, Mikrowellenstrahlung und/oder IR-Strahlung,

insbesondere Nah-Infrarot-Strahlung (NIR), gehärtet. Besondere Vorteile resultieren aus der (Mit)Verwendung von IR-Strahlung und besonders NIR (ca. 700 - 1300 nm). Es ist auch möglich, eine beliebige Kombination und Reihenfolge der genannten Methoden zur Härtung einzusetzen.

Erfindungsgemäß können die erfindungsgemäßen Schmelzharze auch mit aktinischer Strahlung gehärtet werden. Als aktinische Strahlung kommen elektromagnetische Strahlung und/oder Korpuskularstrahlung in Betracht. Besonders gut geeignet sind UV-Licht (elektromagnetische Strahlung) und/oder Elektronenstrahlung (Korpuskularstrahlung).

Erfindungsgemäß ist es vor Teil, die beiden Härtungsmethoden miteinander zu kombinieren.

Beispielsweise können die applizierten erfindungsgemäßen Schmelzharze zunächst mit UV-Licht an der Oberfläche gehärtet und dann mit Verbindungen, die thermisch Radikale bereitstellen, unter Erwärmung ausgehärtet werden.

Im Bereich der Elektroisolierung erfolgt die Härtung unter Einwirkung energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, oder durch Wärme, bevorzugt Ofenerwärmung und/oder IR-Erwärmung, insbesondere durch NIR. Besonders bevorzugt wird die kombinierte Härtung mit UV-Licht und/oder NIR und Wärme angewandt. Ein technischer Vorteil der erfindungsgemäßen Schmelzharze ist hierbei deren hohe UV- und Wärmereaktivität bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von unter 180°C, bevorzugt unter 140°C. Dies ist verbunden mit einer guten Stabilität der Schmelze bei Temperaturen, die nur geringfügig unter der Reaktionstemperatur liegen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Schmelzharze ohne Vorreaktion aus Schmelze hergestellt und appliziert werden können, ohne die Elektrobauteile durch hohe Temperaturen bei der Härtung ihrer Isoliermassen zu zerstören. Außerdem können die elektronischen Bauteile schnell in rationeller Serienfertigung hergestellt werden, da die Härtung schnell erfolgt. Diese Vorteile resultieren auch bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Schmelzharze auf den anderen vorstehend beschriebenen technologischen Gebieten.

Von ganz besonderer Bedeutung ist auch die (Mit)Verwendung von NIR, weil dieses in die Tiefe der applizierten erfindungsgemäßen Schmelzharze eindringt und somit eine schnelle und gleichmäßige Erwärmung mit einer nur kleinen Temperaturdifferenz über die Dicke der Schicht erreicht und somit die Härtung auch dicker Schichten zuläßt, ohne das Bauteil, den saugfähigen Stoff oder das Substrat als Ganzes zu erhitzen. Langwellige IR-Strahlung wird weitgehend an der Oberfläche absorbiert, wobei eine Tiefenerwärmung nur über langsamen Wärmefluß möglich ist, d.h., es wird eine große Temperaturdifferenz erzeugt mit der Folge einer ungleichmäßigen Härtung über die Dicke der Schicht hinweg.

Die genannten Verfahren zur Härtung können auch bis zum Erreichen eines B-Zustands, d.h. eines teilgehärteten Zustands, ausgeführt werden. Danach wird die Härtung unterbrochen und kann später wieder gestartet werden.

Eine insbesondere für Elektroisolierschmelzharze ganz besonders vorteilhaftes Härtungsverfahren besteht darin, daß die zunächst mit UV-Licht an der Oberfläche gehärtet und dann mit Stoffen, die thermisch Radikale bereitstellen, unter Erwärmung weiter ausgehärtet wird. Wenn die erfindungsgemäßen Schmelzharze als Gieß- und Tränkmittel, d.h. zur Herstellung von Isoliermassen in elektrischen Wicklungen, verwendet werden sollen, wird die Isoliermasse im Innern der elektronischen Bauteile zunächst durch Stromwärme ganz oder zum Teil gehärtet. Anschließend wird unter Umständen schlecht gehärtete Oberfläche mit IR-Strahlung, bevorzugt NIR-Strahlung und/oder UV-Licht nachgehärtet bzw. -vernetzt, wobei gegebenenfalls durch Wärme auch die Isoliermasse im Inneren der Wicklungen weiter vernetzt wird.

Eine weiterer Verwendungszweck für die erfindungsgemäßen Schmelzharze ist die Isolierung und der Schutz gegen mechanische Abriebbelastung z.B. für den Wickelkopf schnellaufender Handwerkermaschienen. Zu diesem Zweck werden die über Stromwärme sehr hoch erwärmten, schon vorisolierten Wicklungen z.B. in einem Wirbelbett mit Harzpulver beaufschlagt, wobei eine durch die Vorheizung bestimmbare Harzschicht aufsintert und dabei vernetzt.

Die erfindungsgemäßen Gegenstände, die mit den ausgehärteten erfindungsgemäßen Schmelzharzen imprägniert oder beschichtet sind, weisen gegenüber herkömmlichen Bauteilen, Isolierstoffen und Substraten eine deutlich höhere Gebrauchsdauer und ein vorteilhafteres Eigenschaftsprofil auf, wodurch sie für den Anwender auch aus wirtschaftlicher Sicht wertvoller sind. So sind die erfindungsgemäßen Bauteile, insbesondere die erfindungsgemäßen elektronischen Bauteile, den herkömmlichen Bauteilen beispielsweise auch hinsichtlich der Klebfreiheit, der Rißfreiheit, der Härte und der Abriebfestigkeit überlegen. Die erfindungsgemäßen Isolierstoffe weisen eine erhöhte Witterungsbeständigkeit auf und kommen daher auch für Verwendungen unter extremen klimatischen Bedingungen (Meeresklima, tropisches Klima oder Polarklima) in Betracht. Gleiches gilt für die erfindungsgemäßen Substrate, insbesondere die erfindungsgemäßen Karosserieteile, Emballagen oder industriellen Bauteile wie Felgen, Radiatoren oder Gleitschienen, die besonderen Belastungen durch Wärme, Feuchtigkeit und/oder Strahlung ausgesetzt sind.

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung der Verbindung 1 (Monocarbonsäure gemäß Formel V)

In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler werden

710,81 g	Dicyclopentadien 93 %-ig	(5,0 Mol)
490,30 g	Maleinsäureanhydrid	(5,0 Mol)

eingewogen. Die Mischung wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt und dann werden über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

95,00 g	Wasser 5,0 Mol + 5 g	(5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wird bei 125°C eine Stunde nachreagieren gelassen. Es bildet sich eine Monocarbonsäure gemäß Formel V.

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung des ungesättigten Polyesters (A)

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz werden

1344,00 g	Dicyclohexanolpropan
1033,60 g	Verbindung 1 gemäß Herstellbeispiel 1
235,20 g	Maleinsäureanhydrid
278,40 g	Fumarsäure
630,00 g	Polyol TP 70 (1 Mol Trimethylolpropan + 7 Mol Ethylenoxyd)
34,00 g	Hypophosphorige Säure, 50% ig (Veresterungskatalysator)
0,50 g	Hydrochinon

eingewogen. Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann wird innerhalb von 41/2 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und dabei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt und weiter 3 Stunden bei 190°C gehalten. Es wird eine Harzschmelze erhalten, die auf Aluminiumfolie ausgegossen wird und zu einem harten blockfesten Harz erstarrt. Das Harz hat eine Säurezahl von 14,7 und Schmelzeviskositäten von 158 Pas/120°C; 73 Pas/130°C; 46 Pas/140°C.

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines Isoprenolester-terminierten Vernetzungsmittels (B) auf Polyesterbasis

In einem Rührkolben mit Heizung und Wasserauskreiser werden

1753,7 g	Adipinsäure (6,0 Mol)
478,6 g	Isoprenol (5,5 Mol)
368,4 g	Dicyclohexanolpropan (2 Mol)
261,7 g	THEIC (Trishydroxyethylisocyanurat) (1 Mol)
400,0 g	Toluol
6,0 g	Fascat 4201 (Zinnkatalysator)

eingewogen (0,5 Äquivalent HO-Überschuß).

Es wird unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Unter kräftigem

Sieden wird dann Wasser ausgekreist. Nach ca. 3 Stunden läßt die Wasserbildung nach. Dann wird die Temperatur allmählich innerhalb von ca. 2 Stunden auf 190°C erhöht und dabei das Toluol nicht umgesetztes Isoprenol und noch etwas Wasser abdestilliert. Dann wird Vakuum angelegt und noch 4 Stunden bei 190°C weiterkondensiert.

Es wird eine Harzschmelze erhalten, die auf Aluminiumfolie ausgegossen wird und zu einem harten blockfesten Harz erstarrt. Das Harz hat einer Säurezahl von 17,2 und Schmelzeviskositäten von 6,28 Pas/120°C; 4,71 Pas/130°C; 2,21 Pas/140°C.

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines Acrylester/Isoprenyl-terminierten Vernetzungsmittels (B) auf Polyurethanbasis

296,3 g	Hexandiol	(2,5 Mol)
4064,2 g	Hydroxyethylacrylat	(2,5 Mol)
1033,6 g	Isoprenol	(3,5 Mol)
1504,8 g	MDI	(5,5 Mol)

In einem Rührkoben werden die Hydroxylkomponenten vorgelegt und unter Rühren bei ca. 70°C MDI in 30 Min. zugegeben, dabei steigt die Temperatur auf ca. 120°C, es wird noch 20 Min. bei 120°C gehalten, dann wird die resultierende Schmelz auf Aluminiumfolie ausgegossen. Nach dem Abkühlen wird ein hartes, blockfestes Harz erhalten.
Das Harz hat eine Schmelzeviskositäten von 2,16 Pas/120°C; 1,97 Pas/130°C; 0,94 Pas/140°C.

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schmelzharzes

680 g des Polyesterharzes (A) gemäß Herstellbeispiel 2
320 g des Vernetzungsmittels (B) gemäß Herstellbeispiel 3
30 g Dicumylperoxyd (DCPO)

10 g Härter BK (Benzpinakolhärter, BAYER)

3 g Hydrochinonmonomethylether

10 g Benzophenon

25 g Benzoin

werden in einer Schlagwerksmühle gemischt und vermahlen und über einen Laborextruder bei 94°C homogenisiert, bei einer Verweildauer von 6 Min. Der Extruderaustrag wird auf Aluminiumblech aufgenommen und nach dem Abkühlen vermahlen.

Beispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Schmelzharzes

Es wird wie bei Beispiel 2 verfahren, nur daß anstelle des Vernetzungsmittels (B) des Herstellbeispiels 3 das Vernetzungsmittel (B) des Herstellbeispiels 4 verwendet wird.

Beispiel 3

Die Prüfung der Schmelzharze der Beispiele 2 und 3 auf Schmelzeverhalten und Reaktivität (Gelzeit)

Proben der Schmelzharze der Beispiele 2 und 3 werden in der Platte/Platte-Meßvorrichtung eines programmierbaren Rheometers (Fa. Physica) unter oszillierender Scherung bei ca. 90°C geschmolzen, dann wird die Temperatur auf 105°C erhöht und die Zeit bestimmt, ab der das Harz geliert, d.h. die Viskositätskurve schnell sehr steil ansteigt (Gelzeit).

Bei einer weiteren Probe wird ab 100°C eine Heizrate von 10K/Min. angelegt und die Temperatur bestimmt, bei das Harz geliert (Anspringtemperatur).

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in der Tabelle

Tabelle: Schmelzverhalten und Reaktivität der erfindungsgemäßen Schmelzharze der Beispiele 2 und 3

Beispiel	Gelzeit [Min.]	Anspringtemperatur [°C]
2	122	142
3	67	128

Zur Prüfung der erfindungsgemäßen Schmelzharze der Beispiele 2 und 3 auf ihr Härtungsverhalten werden in tiefe Blechdeckel Proben der Harzpulver 2 und 3 in einer solchen Menge eingewogen, daß nach dem Schmelzen eine Dicke von 10 mm resultiert. Die pulverbefüllten Blechdeckel werden im Ofen in 10 Min. bei 105°C zu weitgehend blasenfreien Harzen 2 und 3 geschmolzen. Die Blechdeckel mit den Schmelzen 2 und 3 werden dann auf einer auf 110°C vorgeheizten Platte unter einer Quecksiberdampflampe mir einer Energie von 14 mJ/cm2 5 Min. bestrahlt, wobei sich eine fast klebfreie Haut auf der Harzoberfläche bildet. Nach der Bestrahlung werden die Blechdeckel im Ofen in 20 Min. bei 140°C ausgehärtet. Es resultieren harte, rißfreie Harzblöcke 2 und 3. Die Masseverluste im Verlauf des Härtungsprozesses liegen bei beiden Harzen bei < 1%.

Schmelzharze und ihre Verwendung

Patentansprüche

1. Schmelzharze, enthaltend

 A) mindestens einen festen ungesättigten Polyester und

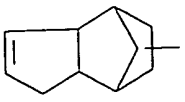
 B) mindestens ein hiermit copolymerisierbares oligomeres und/oder polymeres Vernetzungsmittel mit in Bezug auf die Oligomer- und/oder Polymerhauptkette mindestens einer terminalen und/oder seitenständigen Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppe.

2. Die Schmelzharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) mindestens zwei terminale und/oder seitenständige Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppen aufweisen.

3. Die Schmelzharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) Propenyl- und/oder Isopropenylgruppen aufweisen.

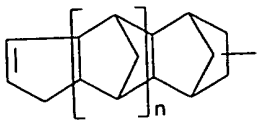
4. Die Schmelzharze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomer- und Polymerhauptketten von gesättigten und/oder ungesättigten Polyestern, Polyesteramiden, Polyesterimiden und/oder Polyurethanen gebildet werden.

5. Die Schmelzharze nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der ungesättigten Polyester (A) und/oder mindestens eines der Vernetzungsmittel (B) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I



(I)

und/oder mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel II



(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

aufweist oder aufweisen.

6. Die Schmelzharze nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Additive, insbesondere Härtungsbeschleuniger, Photoinitiatoren, insbesondere vom Norrish-Typ 1 oder 2, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.

7. Die Schmelzharze nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren chemisch an mindestens einen der ungesättigten Polyester (A) und/oder mindestens eines der Vernetzungsmittel (B) gebunden sind.

8. Die Verwendung der Schmelzharze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Gieß- und Tränkmittel oder Beschichtungsstoffe.

9. Die Verwendung der Schmelzharze gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Gieß- und Tränkmittel für Bauteile und zur Imprägnierung saugfähiger Stoffe sowie als Beschichtungsstoffe für grundierte und ungrundierte Substrate verwendet werden.

10. Die Verwendung der Schmelzharze gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Bauteilen um elektronische Bauteile, den saugfähigen Stoffen um flächige Isoliertstoffe, insbesondere Glasseiden und Glimmerbänder, und bei den grundierten und ungrundierten Substraten um Karosserieteile, industrielle Bauteile oder Emballagen, insbesondere aus Metall und/oder Kunststoff, handelt.

11. Verfahren zur Schmelzeimprägnierung oder –beschichtung von Bauteilen, saugfähigen Stoffen oder grundierten und ungrundierten Substraten durch

(i) Aufschmelzen eines Schmelzharzes,

(ii) Applikation der resultierenden Harzschmelze auf und in die Bauteile, auf und in die saugfähigen Stoffe oder auf die grundierten oder ungrundierten Substrate,

(iii) Härten der applizierten Harzschmelze durch Wärme und/oder aktinische Strahlung,

dadurch gekennzeichnet, daß das Schmelzharz

A) mindestens einen festen ungesättigten Polyester und

B) mindestens ein hiermit copolymerisierbares oligomeres und/oder polymeres Vernetzungsmittel mit in Bezug auf die Oligomer- und/oder Polymerhauptkette mindestens einer terminalen und/oder seitenständigen Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppe

enthält.

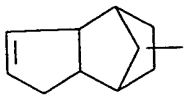
12. Das Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) mindestens zwei terminale und/oder seitenständige Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppen aufweisen.

13. Das Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) Propenyl- und/oder Isopropenylgruppen aufweisen.

14. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomer- und Polymerhauptketten von linearen, verzweigten und/oder dendrimeren,

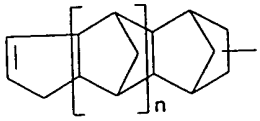
gesättigten und/oder ungesättigte Polyestern, Polyesteramiden, Polyesterimiden und/oder Polyurethanen gebildet werden.

15. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der ungesättigten Polyester (A) und/oder mindestens eines der Vernetzungsmittel (B) mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel I



(I)

und/oder mindestens eine Struktureinheit der allgemeinen Formel II



(II), worin der Index n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet;

aufweist oder aufweisen.

16. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie Additive, insbesondere Härtungsbeschleuniger, Photoinitiatoren, insbesondere vom Norrish-Typ 1 oder 2, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten.

17. Das Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoinitiatoren chemisch an mindestens einen der ungesättigten Polyester (A) und/oder mindestens eines der Vernetzungsmittel (B) gebunden sind.

18. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Applikation (ii) durch

- Auflegen mindestens eines Formteils aus dem Schmelzharz, das in seiner Form

an die Form des zu beschichtenden Bauteils, saugfähigen Stoffes oder grundierten und ungrundierten Substrats angepaßt ist, auf das Bauteil, den saugfähigen Stoffes oder das grundierte und ungrundierte Substrat und Aufschmelzen des Formteils

oder durch

- Tauchen, Heißtauchen, Tauchrollieren, Fluten, Gießen, Vakuumtränken, Vakuumdrucktränken oder Träufeln

erfolgt.

19. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das applizierte Schmelzharz vor dem Verfahrensschritt (iii) angeliert wird (Verfahrensschritt iv).

20. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das applizierte Schmelzharz im Verfahrensschritt (iii) durch thermische Härtung mittels Strom, Induktion, heiße Fluide, insbesondere heiße Gase, Mikrowellenstrahlung und/oder IR-Strahlung, insbesondere Nah-Infrarot-Strahlung (NIR), gehärtet wird.

21. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das applizierte Schmelzharz im Verfahrensschritt (iii) elektromagnetischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Korpuskularstrahlung, insbesondere Elektronenstrahlung, gehärtet wird.

22. Bauteile, insbesondere elektronische Bauteile, flächenförmige Isolierstoffe auf der Basis saugfähiger Materialien und grundierte und ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens ein thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung gehärtes Schmelzharz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

23. Die Bauteile, insbesondere die elektronischen Bauteile, die flächenförmigen

Isolierstoffe auf der Basis saugfähiger Materialien und die grundierten und ungrundierten Substrate nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzharze mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 11 bis 21 appliziert und ausgehärtet worden sind.

Schmelzharze und ihre Verwendung

Zusammenfassung

Schmelzharze, enthaltend

A) mindestens einen festen ungesättigten Polyester und

B) mindestens ein hiermit copolymerisierbares oligomeres und/oder polymeres Vernetzungsmittel mit in Bezug auf die Oligomer- und/oder Polymerhauptkette mindestens einer terminalen und/oder seitenständigen Propenyl-, Isopropenyl- und/oder (Meth)Acrylestergruppe;

die Verwendung der Schmelzharze als Gieß- und Tränkmittel und als Beschichtungsstoffe sowie ein Verfahren zur Schmelzeimprägnierung oder –beschichtung von Bauteilen, saugfähigen Stoffen oder grundierten und ungrundierten Substraten mit den Schmelzharzen.